

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-044840

(43)Date of publication of application: 14.02.1992

---

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

C25D 15/02

---

(21)Application number : 02-152360 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 11.06.1990 (72)Inventor : KAWANISHI YOSHIHIRO

---

(54) RESIN-COATED COMPOSITE STEEL SHEET WITH EXCELLENT LUBRICATING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable good press forming to be effected without use of any lubricant by adjusting in a specific range a forming quantity of chromate treated film to be formed on a zinc or zinc alloy plated steel sheet, and the particle diameter of a solid lubricant for adding into organic resin to be applied thereto.

CONSTITUTION: On a zinc or zinc alloy plated steel sheet, a chromate film of 200mg/m<sup>2</sup> per one surface by metal Cr conversion in a chrome adhering quantity, and a resin coated layer of 0.2-4.0g/m<sup>2</sup> in a applying quantity containing a crystalline solid lubricant of 3-100 $\mu$ m in the particle diameter are formed in this order. For a solid lubricating agent, an organic crystalline solid lubricant is selected and, for example, a wax of polyolefin or paraffin or fluorocarbon resin is preferable, and one of 120°C or higher in melting point is adapted herein. As for the additional quantity of the solid lubricant to base resin, it is preferable that the range of organic polymer (base resin) : a solid lubricant=(1:0.02)-(1: 0.4). As for resin for coating, it is desirable to select one whose T<sub>g</sub> is 20-120°C. Besides, the additive quantity of silica to the resin is preferably allowed to be in the range of organic polymer (base resin) : silica=(1:0.05)-(1: 1).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-44840

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月14日

B 32 B 15/08  
C 25 D 15/02

G 7148-4F  
J 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 潤滑性に優れた樹脂被覆複合鋼板

⑯ 特 願 平2-152360

⑰ 出 願 平2(1990)6月11日

⑱ 発 明 者 川 西 義 博 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社  
鹿島製鉄所内

⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 今 井 毅

明 細 書

1. 発明の名称

潤滑性に優れた樹脂被覆複合鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼板上に、クロム付着量が金属Cr換算で片面当り200mg/m<sup>2</sup>以下のクロム皮膜と、粒径が3〜100μmの結晶性固形潤滑剤を含む塗布量:0.2〜4.0g/m<sup>2</sup>の樹脂被覆層とをこの順序で有して成ることを特徴とする、潤滑性に優れた樹脂被覆複合鋼板。

(2) 前記樹脂被覆層が、乾燥重量比で

有機高分子:固形潤滑剤

= [1:0.02) ~ (1:0.4) .

有機高分子:シリカ = [1:0.05) ~ (1:1) の割合で固形潤滑剤及びシリカを含み、かつ20〜120℃のガラス転移点を有したものである、請求項1に記載の潤滑性に優れた樹脂被覆複合鋼板。

(3) 前記固形潤滑剤が、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系樹脂の1種又は2種以上から成り、かつ120℃以上の融点を有したものである、請求項1に記載の潤滑性に優れた樹脂被覆複合鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、自動車、家電製品、建材製品等の素材として適用されるところの、樹脂薄膜をコーティングした樹脂被覆複合鋼板に関するものである。

(従来技術とその課題)

一般に、自動車、家電製品、建材製品等の素材鋼板には優れた耐食性、塗装密着性、溶接性等が必要とされているが、近年、製品の高性能化傾向に伴ってその要求品質レベルは一段と厳しいものとなってきている。

ところで、通常、上記用途に供する鋼板では耐食性改善のために亜鉛又は亜鉛系合金メッキが施

特開平1-44840(2)

されるが、このようなメッキ鋼板でも無塗油のままでは長時間放置すると錆が発生するので、1次防錆のため更にクロメート処理を施される場合が多い。しかしながら、一般のクロメート処理では塩水噴霧試験で概々48時間程度の耐食性しか確保できず、最終素材製品として十分な耐食性を有しているとは言えなかった。そこで、この問題を解決すべくシリコン等を添加した特殊な処理液を用いる塗布型クロメート処理法が開発されたが、それでも適用環境が厳しい場合の耐食性や塗装密着性が十分とは言えず、これを適用したメッキ鋼板もやはり最終素材製品として十分に満足できるものではなかった。

また、厳しい環境にも対処できるよう、リン酸塩処理を施したメッキ鋼板に樹脂塗料を厚く(膜厚:数十ミクロン程度に)コーティングする手段も検討されているが、このような処理を施した鋼板は溶接が不可能である上、塗料コストが高くなるという問題点があって採用が躊躇されるものであった。

ところが、最近、亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼

板にクロメート処理を施し、更にその上に有機樹脂を塗くコーティングした両面樹脂被覆複合鋼板が開発され(特公昭60-33192号、特開昭64-8034号)、耐食性、塗装密着性が良好で溶接も可能である表面処理鋼板として注目を浴びている。

一方、鋼板のプレス成形では一般に「潤滑油の塗布→プレス→脱脂」と言う工程が採られるが、近年になって「潤滑油を使用しないプレス加工」に対するニーズの要望が日増しに強まる傾向を見せている。これは、潤滑油の不使用や脱脂工程の省略がコストダウンを可能にすると言う理由によるだけでなく、潤滑油を使用しないことによる作業環境の改善、更には脱脂液を使用しないことによる大気環境の改善にもつながるからであった。従って、潤滑油の使用なしに十分なプレス成形性を示すと共に、耐食性や塗装密着性にも優れ、しかも溶接可能な表面処理鋼板に対する要求は、今後益々切実なものとなってくることが予想される。

しかるに、耐食性、塗装密着性、溶接性の点か

ら大きな期待が持たれる前述の両面樹脂被覆複合鋼板では、無塗油でのプレス加工は殆んど不可能であるか、或いはダイスでのカブリが激しくて製品外観に問題を来たすばかりでなく、加工後の耐食性が著しく劣化してしまうため、プレス成形素材鋼板としてそれほど満足できるものではなかった。

もっとも、プレス加工性向上のため高分子樹脂中に潤滑剤を添加し、これをクロメート処理鋼板上に塗くコーティングした潤滑性両面樹脂被覆複合鋼板も開発されている(特公昭62-24505号、特公昭63-25032号、特開昭63-195282号)。そして、確かにこの潤滑性両面樹脂被覆複合鋼板は溶接条件でのスピードが比較的遅いプレス加工の場合には非常に良好な性能を発揮した。

しかしながら、実際のプレス作業では、プレススピードが非常に速い上、連続してプレス成形が行われるため、プレス型や成形鋼板(製品)の温度は相当に高い値となってしまう。例えば、10段のトランスファープレスマシンを使用して、絞り

比:2.0の製品を2段でプレスした場合には最終製品の温度が1000℃程度成形した段階で80℃程度まで上昇し、また絞り比:4.0の製品を3段でプレスした場合には500℃程度成形した段階で製品温度が120℃にまで達した例もある。そして、このように成形鋼板温度が非常に高くなる実際のプレス作業においては、従来の両面樹脂被覆複合鋼板では樹脂の軟化による鋼板と型とのメタルタッチが起こりやすく、樹脂割離、メッキ剥離を起こして樹脂が型に付着するため連続プレス成形性が悪くなると言う問題のほか、樹脂割離、メッキ剥離のために製品がかじられてしまい製品外観や加工後の耐食性の悪化を招くとの問題が十分に解決されていなかった。

このようなことから、本発明が目的としたのは、加工の前後を通して優れた耐食性を示すと共に、溶接も可能であり、しかも鋼板温度が高温となる実際のプレス作業で潤滑油の使用なしに良好な連続プレス成形を実施できて、十分に満足できる加工後外観が得られる成形用耐食鋼板を提供するこ

特開平4-44840(3)

とであった。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記目的を達成すべく、特に亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼板にクロメート処理と薄い樹脂塗膜を施した前記「薄炭樹脂被覆複合鋼板」の耐食性、塗膜密着性、溶接性に注目し、その高温下における加工性(潤滑性)の改善策を求めて鋭意研究を重ねた結果、次のような知見を得ることができた。即ち、

a) 薄炭樹脂被覆複合鋼板の潤滑性改善には樹脂塗膜中への特定の固形潤滑剤添加が不可欠であるが、その粒径の違いが潤滑性に大きな影響を与え、この影響は高温下において特に顕著に現れる。ところが、添加する固形潤滑剤の粒径を特定の範囲に調整すると樹脂塗膜の高温下における潤滑性能が極めて良好な領域で安定化するようになる。

b) また、上記樹脂塗膜の下地としてのクロメート処理皮膜も、樹脂塗膜の密着性改善効果を通じて鋼板の加工性に少なからぬ影響を与えるが、良好な加工性を確保するには該クロメート処理皮

膜の形成量も特定の範囲内となるように調整する必要がある。

c) そこで、亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼板上に形成するクロメート処理皮膜の形成量と、その上にコーティングする有機樹脂の中へ添加する固形潤滑剤の粒径とを特定の範囲に調整すると、実際のプレス作業において予想される120℃程度の温度上昇が生じたとしても潤滑剤の使用なしに良好なプレス成形を行うことが可能となり、環境への悪影響を懸念することなく十分に満足できる品質の製品を低コストで提供できるようになる。

本発明は、上記知見事項等に基づいてなされたもので、

「亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼板上に、クロム付着量が金属Cr換算で片面当り200mg/m<sup>2</sup>以下のクロメート皮膜と、粒径が3~100μmの結晶性固形潤滑剤を含む塗布量:0.2~4.0g/m<sup>2</sup>の樹脂被覆層とをこの順序で形成させて樹脂被覆複合鋼板を構成することにより、自動車、家電製品、建材製品等の素材として好適な優れた耐食性、塗膜

密着性、潤滑性、加工熱による昇温下でのプレス成形性、加工後外観並びに加工後耐食性と、十分な溶接性とを兼備せしめた点」に特徴を有している。

本発明での対象素材たる亜鉛又は亜鉛系合金メッキ鋼板としては、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛・鉄合金メッキ鋼板、亜鉛・ニッケル合金メッキ鋼板、亜鉛・マンガン合金メッキ鋼板、亜鉛・アルミ合金メッキ鋼板、亜鉛・コバルト・クロム合金メッキ鋼板、或いはこれら任意の鋼板のメッキ成分にBi, Fe, Mn, Mo, Co, Al, Cr等の元素を1種又は2種以上添加したものを挙げることができる。勿論、上記メッキのうちの兩種又は三種のものを2層以上施した複合メッキ鋼板(例えばFe含有量の異なるFe-Zn合金メッキを2層以上施したメッキ鋼板等)であっても差し支えない。ただ、これらのうち、特に耐食性の見地からは亜鉛・ニッケル合金メッキ鋼板や亜鉛・マンガン合金メッキ鋼板が好ましく、また亜鉛・ニッケル合金メッキ鋼板を使用する場合にはメッキ皮膜中のNi含有量を5~

20重量%の範囲に、亜鉛・マンガン合金メッキ鋼板を使用する場合にはメッキ皮膜中のMn含有量を30~85重量%の範囲にそれぞれ調整することが好ましい。

なお、これら亜鉛系メッキ鋼板を製造する際のメッキ手段としては、電解法、溶融法、気相法等のうちの実施可能な何れによっても良いことは言うまでもない。

上述の素材メッキ鋼板の表面には、耐食性向上と樹脂との密着性向上のためにクロメート皮膜が形成せしめられるが、その膜厚はクロム付着量として金属Cr換算で200mg/m<sup>2</sup>以下とする必要がある。なぜなら、クロム付着量が200mg/m<sup>2</sup>を超えるとクロメート皮膜層内での酸化腐蝕が起こって加工性が劣化する恐れがある上、溶接性も劣化するためである。ただ、クロム付着量が10mg/m<sup>2</sup>を下回るとクロメート皮膜の均一性に難がでがちとなるため、好ましくはクロム付着量を10~200mg/m<sup>2</sup>に調整するのが良い。なお、クロメート皮膜を形成させるためのクロメート処理と

## 特開平4-44540(4)

しては反応型、塗布型、電解型等の何れの方法によっても構わないが、形成されるクロノート皮膜中にも僅の $Cr(Cr^{++})$ が存在するように図るのが望ましい。なぜなら、この $Cr^{++}$ はセルフヒーリング効果を有しているため、加工等で鋼板に傷が付いた場合でも腐食を抑制する作用を発揮するためである。

さて、本発明に係る複合鋼板は、素材メッキ鋼板上にクロメート処理を施して特定膜厚のクロノート皮膜を形成させ、更にその上に潤滑性向上等のための有機複合樹脂をコーティングしたことを特徴としているが、この有機複合樹脂はベース樹脂に特定の固形潤滑剤を含んで成る組成を有している。

ベース樹脂は、鋼板の耐食性、塗装密着性を向上させるほか、固形潤滑剤を効率的に保持するために必要なものである。このベース樹脂としては、例えばエポキシ基、カルボキシル基、エステル基、アルデヒド基、水酸基、アミノ基等の官能基の1種又は2種以上を側鎖及び/又は主鎖に有する樹脂

を挙げることができ、このような樹脂としてアクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニル樹脂等を例示できる。

また、固形潤滑剤は樹脂皮膜層の潤滑性を向上させるために添加するが、有機系の結晶性固形潤滑剤が選ばれ、例えばパラフィン系やポリオレフィン系のワックス、或いはフッ素樹脂が好ましい。即ち、固形潤滑剤として一般には

- (a) ワックス（パラフィンワックスのような天然ワックスや、ポリエチレンワックス、ステアリン酸エステルのような合成ワックス等がある）、
- (b) 層間の剪断強さが低く、結晶層間が滑ることによって摩擦を低下させる層状固体潤滑剤（例えば黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛等がある）、
- (c) 摩擦特性が良く、低い摩擦係数値を有するプラスチック（例えばテフロンと言う商品名

で呼ばれているフッ素樹脂や、ナイロン、ポリエチレン、塩化ビニル等がある）。

- (d) 金属表面の境界潤滑に効果的に作用する金属せっけん（ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等がある）。

等の数多くのものが知られているが、前記ベース樹脂中へ混入してクロメート処理鋼板表面に塗布する場合、特にワックス或いはプラスチックのような有機系の結晶性固形潤滑剤を採用することによって初めて「皮膜中に均一に分散し、かつ加工後の外観・加工後の耐食性に優れる」と言う所望の効果がもたらされる。これは、有機系の結晶性固形潤滑剤は他のものに比べて柔らかく、ベース樹脂となじみやすいことによるものと推測される。これに対して、例えば黒鉛、二硫化モリブデン等の層状固形潤滑剤は良好な加工性を示しはするが、結晶が硬い上、ベース樹脂中に保持されにくくて鋼板とプレス型との運動により潤滑剤が剝離を起こしやすく、この潤滑剤が鋼板のメッキ表面にキズを入れかじってしまうために、加工後外観に劣

ると言う問題を生じる。また、ステアリン酸カルシウムのような金属石けんも、同様の理由で加工後外観に問題が生じて不適当である。

ここで、樹脂皮膜層が高温下でも良好な潤滑性（低い動摩擦係数値）を保持するためには、潤滑剤の粒径が非常に重要となる。

つまり、本発明に係る樹脂被覆複合鋼板では樹脂膜厚が薄いので、潤滑剤が均一に分散すれば鋼板表面にかなり微細な凹凸が形成される。このため、該樹脂層は潤滑剤自身が持つ摩擦係数よりも低い摩擦係数値を有することとなる。このように、鋼板表面状態が潤滑性に大きな影響を及ぼすが、固形潤滑剤の粒径が3 $\mu$ m未満であると樹脂皮膜層が潤滑剤をカバーしてしまって鋼板表面に微細な凹凸が形成されなくなり、そのため潤滑剤を添加した効果が殆んど認められなくなる。一方、潤滑剤の粒径が100 $\mu$ mを超えると樹脂が潤滑剤を保持できなくなって潤滑剤の剝離が起きることから、やはり良好な潤滑性が得られなくなる。従って、固形潤滑剤の粒径を3～100 $\mu$ mと限定した。

特開平4-44840(5)

なお、固形潤滑剤の融点も樹脂皮膜層の潤滑性に少なからぬ影響を及ぼすため、該融点が120℃以上のもを適用するのが好ましい。即ち、実際のプレス作業においては、素材鋼板は加工が進むにつれて加工熱により常温から120℃程度まで温度上昇する。従って、120℃と言う高温下でも樹脂皮膜層が良好な潤滑性を維持するためには、潤滑剤が120℃でも融解しないで鋼板表面(樹脂層表面)に微細な凹凸を保っておくことが重要となる。

ただ、非常に融点の高い有機系固形潤滑剤は一般に常温付近での硬度も高いため、プレス加工初期に型との摺動で固形潤滑剤の剝離を起こしやすく、加工外観を劣化させると言う問題が生じがちである。そのため、融点が非常に高い固形潤滑剤だけを施用することは好ましくない。従って、樹脂皮膜層に常温から120℃までの温度範囲で良好な潤滑性、動摩係数を発揮させるためには、固形潤滑剤として“融点が120℃以上のもの”と“融点が120℃以下のもの”を組み合わせる

ことが好ましい。但し、低融点の有機系固形潤滑剤を多量に使用すると、プレス加工段階で鋼板温度が融点以上になり固形潤滑剤が溶融して鋼板や型に付着していくため、連続プレス成形性が劣化すると言う問題を生じる。そこで、固形潤滑剤の全量中に“融点が120℃以上の固形潤滑剤”が占める割合が、重量比で10%以上となるように成分調整を行うのが望ましい。

また、ベース樹脂への固形潤滑剤の添加量としては

有機高分子(ベース樹脂):固形潤滑剤

$$= (1:0.02) \sim (1:0.4)$$

の範囲が好ましい。この理由は

ベース樹脂:固形潤滑剤 = 1:0.02

の比率よりも潤滑剤添加量が少なく十分な潤滑性を得ることができず、一方、

ベース樹脂:固形潤滑剤 = 1:0.4

の比率よりも潤滑剤添加量が多いとベース樹脂が潤滑剤を保持できなくなり、加工時の型との摺動で潤滑剤の剝離を起こしやすくなって潤滑性が劣

化するからである。また、潤滑剤の添加量を多くすることは塗膜密着性を劣化させると言う問題も引き起こす。

更に、樹脂皮膜層の潤滑性に関しては、該樹脂層のガラス転移点 $T_g$ (樹脂がガラス状態からゴム状態へ変化する温度)も少なからぬ影響を与え、 $T_g$ がプレス温度から大きく離れる条件の場合には良好な潤滑性が発揮されない恐れがある。つまり、樹脂被覆複合鋼板が120℃程度にまで温度が上昇するような苛酷な実プレス作業においてもなお良好な潤滑性を示し、連続プレス成形が可能な状態を維持するには、高温下であっても小さな摩擦係数値を有していることが必要であり、具体的には120℃程度の温度下で0.15以下の摩擦係数値でないと十分とは言えない。

この高温下における摩擦係数値には樹脂被覆複合鋼板の熱特性が影響し、特に樹脂がガラス状態からゴム状態へ移る“ガラス転移点( $T_g$ )”が重要であって、この $T_g$ 近傍では潤滑性が非常に良好となり小さな動摩係数値を示す。そして、多くの

実験結果から、( $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ )の温度範囲では殆んど動摩係数値に変化が認められず、この範囲であれば極めて良好な潤滑性を示すことが確認された。しかし、( $T_g + 30^\circ\text{C}$ )を超える温度になると樹脂が軟化して完全にゴム状態或いは流動状態となり、プレス型とメッキ層とのメタルタッチが起こりやすくなってかじりを生じ動摩係数値が急激に上昇する。また、このように樹脂がゴム状態或いは流動状態になった場合には固形潤滑剤の保持も困難となり、潤滑剤による潤滑効果が期待できなくなってくる。一方、( $T_g - 30^\circ\text{C}$ )を下回る温度では樹脂が完全にガラス状態となっており、樹脂がプレス型に接触すると徐々に削られる現象を起こすのでやはり動摩係数値は上昇する。もっとも、この場合には潤滑剤が強固に保持されたままであるため、潤滑剤を選択すれば或る程度の動摩係数値の上昇は防止できる。

従って、120℃まで被加工材温度が上昇するような苛酷なプレス条件下でも良好な潤滑性を保持するためには、被覆する樹脂として $T_g$ が20℃

特開平4-41840(6)

120℃のものを選択することが望ましいと云える。即ち、 $T_g$ が20℃を下回る樹脂では、いくら良好な潤滑剤を使用しても120℃の高温下では潤滑効果が認められなくなる。一方、 $T_g$ が120℃を超える場合には、平板での潤滑性は潤滑剤を選択すれば良好となるものの、樹脂皮膜が非常に硬いために塗膜の内部応力が高く、加工を行うと型とのこすれによる外観不良を生じたり、樹脂層中にクラックが入って耐食性を劣化する等の問題が懸念されるようになる。

ところで、樹脂被覆複合鋼板の樹脂層中へ固形潤滑の地にシリカを添加することは、鋼板の耐食性を更に向上させる上で非常に好ましいことである。

シリカとしては、水分散性のコロイダルシリカ(例えば酸性側で安定化したスノーテックス-Oやスノーテックス-OL、或いは塩基性側で安定化したスノーテックス-N(何れも日産化学工業株式会社の商品名)等)や有機溶剤中にコロイド状に分散させたオルガノシリカゾル(例えばメタノールシリ

カゾルやn-ブタノールシリカゾル等)が適用でき、また粉末タイプの乾式シリカ(例えばデグサ社の商品名AEROSIL等)も使用できる。このようなシリカの粒径としては、樹脂中に均一に分散させるために5~100nmに調整するのが適当である。

このシリカは、シリカ表面にある水酸基(シラトル基)がベース樹脂と反応して、或いはシランカップリング剤(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等)を用いてシリカ粒子表面を活性させることによりベース樹脂と反応させることで、更なる耐食性向上効果を発揮する。また、シリカはベース樹脂と反応して有機・無機複合樹脂を形成するが、これを通じて樹脂の硬度、ガラス転移点( $T_g$ )を上昇させる効果も奏する。

なお、樹脂中へのシリカの添加量は

有機高分子(ベース樹脂):シリカ

= [1:0.05] ~ [1:1]

の範囲とするのが好ましく、シリカ添加量が

ベース樹脂:シリカ=1:0.05

の比率以上になると耐食性向上効果が顕著となつて、近年ユーザーから要求されるようになった最終製品(例えば絞り比:2.0の円筒絞り品)での耐食性が塩水噴霧200hr以上と言った性能を安定して満足するようになる。しかし、シリカ添加量が

ベース樹脂:シリカ=1:1

の比率を超えて多くなると形成される有機・無機複合樹脂皮膜は透水性が大きくなって耐食性の劣化を招くほか、樹脂皮膜が非常に硬くかつ脆くなって加工時に剥離しやすくなり、固形潤滑剤を添加しても十分な潤滑性が得られなくなる恐れが出てくる。

ここで、樹脂・シリカの反応性を高め、シリカの分散性を向上させるために前述した如くシランカップリング剤等の反応促進剤を共に添加したり、固形潤滑剤の樹脂液中での分散性を上げるために

界面活性剤等の安定剤や分散剤をベース樹脂に添加することは、塗工性や製品性能の安定化につながるもので好ましいことである。また、樹脂皮膜の架橋密度を向上させて皮膜の硬度や $T_g$ を上げ、耐食性、潤滑性の向上を図るため、クロム酸、アンモニア等の架橋触媒を添加することも好ましい手立てである。特に、クロム酸の添加は、 $Cr^{6+}$ の持つセルフヒーリング効果によって加工後耐食性の向上が期待できるので非常に望ましい。なお、クロム酸の添加量としては、皮膜乾燥重量当り30%以下であることが好ましく、これよりも多く添加すると樹脂溶液中の安定性が悪くなると同時に、未反応のクロム酸が溶出して逆に耐食性が劣化する懸念が出てくる。

このように、ベース樹脂、固形潤滑剤、シリカ等を均一に分散させた樹脂をメッキ鋼板上に薄くコーティングするに当たり、形成する樹脂被覆層の厚さは塗布量で0.2~4.0g/㎡に調整すべきである。なぜなら、該樹脂被覆層の塗布量が0.2g/㎡未満であるとメッキ鋼板を前面コーティングすること

特開平4-44840(7)

が困難であり、また加工によってメッキ層とプレス型とのメタルタッチを防止するだけの十分な膜厚が確保できないので潤滑性、加工後外観、加工後耐食性が劣化する。一方、4.0g/m<sup>2</sup>を超える塗布量とした場合には、耐食性は向上し加工後外観も良好となるが、溶接性が悪化して特に抵抗溶接ができなくなると言う問題を引き起こす上、経済的にも好ましくない。

なお、本発明に係る樹脂被覆複合鋼板の製造に際し、各被覆層の形成には公知の通常の方法が十分採用でき、その処理方法については特に規定されるものではない。また、このような被覆層構造の形成は鋼板の両面であっても片面のみであっても良く、使用目的に応じて決定すれば良い。例えば、加工性の面からすると、片面に本発明に係る皮膜構造を形成すると共に、他面を樹脂コーティングしないか或いは潤滑剤を含んでいない樹脂をコーティングし、鋼板の裏面間で潤滑性能を高めることが好ましい。しかし、この場合には本発明に係る皮膜構造を形成しなかった面の耐食性が悪

くなるので、両面に良好な加工後耐食性が求められるときには両面共に本発明に係る皮膜構造を形成するのが良い。

続いて、本発明の効果を実施例によって更に具体的に説明する。

(実施例)

実施例 1

第1表に示すメッキ鋼板を準備し、これら各メッキ鋼板に、Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup>=2/3となるように還元剤を添加したCrO<sub>3</sub>:20g/lを含むクロメート処理液(pH=1.8)をCr付着量が250mg/d以下となるように回転塗布し、最高到達温度:100℃で20秒間オープン乾燥した。

次いで、第2表に示す組成の樹脂、潤滑剤、シリカを均一に分散させた樹脂液を、乾燥重量にて0.1~5.0g/dの塗布量範囲となるようにバーコートで塗布し、第2表に示す条件で焼付・乾燥した。

このようにして得られた樹脂被覆複合鋼板について、各種温度における潤滑性、加工後外観、加

表 1 表

鋼材鋼板 種類記号	素材メッキ鋼板の内訳	膜厚 (μm)	メッキ付着量 (g/d)	メッキ中成分量 (質量%)
A	電気2メッキ鋼板	0.8	20	—
B	電気2メッキ鋼板	0.8	20	Ni含有率:12%
C	電気2メッキ鋼板	0.8	60	—
D	電気2メッキ鋼板	0.8	45	Fe含有率:10%

表 2 表の1

実施例		材料	クロノール付着量 (金属Cr膜厚) (mg/d)	有機重合樹脂組成						樹脂液の粘度 (cP)	樹脂膜厚 (付着量) (μm)	焼付条件	
				ベース樹脂		シリカ配合比 (対樹脂)	硬化剤		配合比 (対ベース樹脂)			温度 (℃)	時間 (分)
				種類	配合比		種類	配合比					
本発明例	A	1	10	Ac	I	0.25	ポリエチレン	0.3 (50)	48	2.0	100	10	
		2	20			0.30	ポリエチレン	0.2 (50)	60	1.6	100	10	
		3	150			0.20	ポリエチレン	0.2 (50)	54	1.5	100	10	
		4	100			0.08	ポリエチレン	0.2 (50)	32	1.7	100	10	
		5	120			0.30	ポリエチレン	0.2 (50)	56	1.6	180	10	
		6	100			0.50	ポリエチレン	0.2 (50)	65	1.4	100	10	
		7	120			1.00	ポリエチレン	0.2 (50)	80	1.4	100	10	
	B	70	UE	I	0.15	ポリエチレン	0.05 (70)	90	0.2	150	30		
	C	120	PU	I	0.10	αフロン	0.05 (100)	115	1.0	200	30		
		120			0.10	70:30シリカ:シリカ	0.05 (80)	100	1.2	200	30		

(注1)「ベース樹脂」は、Ac:アクリル系樹脂、UE:ウレタン系樹脂、PU:ポリウレタン樹脂、PDE:ポリデセン系樹脂、MPE:メチルペンタエリテル系樹脂として表示した。

(注2)「シリカ」はコロイダルシリカ(平均粒径20nm)を使用し、「潤滑剤」は粘度:1~100mmのものを使用した。また、「樹脂液粘度」欄の( )内数値は「全固形分中のシリカが120℃以上のものの重量%」を示している。



特開平4-43840(8)

表 2 表の2

試験番号	成形温度	クロロノート(付着量) (g/m <sup>2</sup> )	ベース樹脂		シラカ配合比 (対ベース樹脂)	樹脂配合比		樹脂配合比の $\eta_{sp}/c$ (%)	樹脂配合比の $\eta_{sp}/c$ (%)	樹脂配合比の $\eta_{sp}/c$ (%)	樹脂配合比の $\eta_{sp}/c$ (%)
			樹脂	配合比		樹脂	配合比(対ベース樹脂)				
本発明例	11	C	120	PU	1	0.10	ポリスチレン:ポリブタジエン=1:1	0.10(90)	100	1.0	200
	12	D	140	PU	1	0.10	ポリスチレン	0.10(90)	105	1.3	290
	13		60	MPE	1	0.20	ポリスチレン	0.10(106)	27	1.0	150
	14	B	50			0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(95)	102	0.3	150
	15		60			0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(95)	102	3.0	150
	16	D	160	PE	1	0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(95)	102	2.0	150
	17	A	80			0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(95)	102	1.0	150
	18	B	60			0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(95)	91	4.0	150
比較例	19	A	290	Ac	1	0.20	ポリスチレン	0.2(60)	60	1.2	100
	20	A	100			1.20	ポリスチレン	0.2(60)	92	1.5	100
	21	B	170	UP	1	0.15	ポリスチレン	0.07(70)	101	0.5	150
	22		170			0.10	ポリスチレン	0.10(100)	110	1.9	200
	23	C	120	PU	1	0.10	ポリスチレン	0.05(100)	110	0.9	200
	24		120			0.10	ポリスチレン	0.10(100)	106	1.1	200
	25			MPE	1	0.20	ポリスチレン	0.20(60)	12	1.0	150
	26	B	60			0.20	ポリスチレン	0.20(100)	22	1.2	150
	27			PE	1	0.20	ポリスチレン	0.15(90)	101	5.0	150
	28	D	160			0.20	ポリスチレン:ポリブタジエン=2:1	0.15(90)	102	0.1	150

(注1) 「ベース樹脂」は、Ac:アクリル-メタクリル共重合樹脂、UP:ウレタン-アクリル共重合樹脂、PE:ポリウレタン樹脂、MPE:ポリウレタン-メタクリル共重合樹脂、UP:ウレタン-ポリウレタン共重合樹脂として表した。

(注2) 「シラカ」は、コロイダルシリカ(平均粒径20nm)を使用し、「樹脂配合比」は、樹脂:3〜100mmのものを表した。また、「樹脂配合比配合比」は、樹脂:3〜100mmのものを表した。

表 3

試験番号	動摩係数 (n=10 試験)			加工後外観 (内面鏡面)	加工後 耐食性	平均 耐食性
	20℃	60℃	120℃			
本発明例	1	◎	◎	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎	◎	◎
	5	◎	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎	◎	◎
	9	◎	◎	◎	◎	◎
	10	◎	◎	◎	◎	◎
	11	◎	◎	◎	◎	◎
	12	◎	◎	◎	◎	◎
	13	◎	◎	◎	◎	◎
	14	◎	◎	◎	◎	◎

試験番号	動摩係数 (n=10 試験)			加工後外観 (内面鏡面)	加工後 耐食性	平均 耐食性
	20℃	60℃	120℃			
比較例	15	◎	◎	◎	◎	◎
	16	◎	◎	◎	◎	◎
	17	◎	◎	◎	◎	◎
	18	◎	◎	◎	◎	◎
	19	◎	◎	△	△	△
	20	◎	◎	△	△	△
	21	◎	◎	△	△	△
	22	△	◎	△	△	△
比較例	23	◎	◎	△	△	△
	24	◎	◎	△	△	△
	25	◎	◎	△	△	△
	26	◎	△	△	△	△
	27	◎	◎	△	△	△
	28	◎	◎	△	△	△

時間平均4-44840 (9)

工後耐食性、並びに平板耐食性を調査したが、その結果を第3表に示す。

なお、上記各特性の調査と評価は下記の手法によって行った。

(A) 潤滑性

パウデン試験機(先端子:鋼球)を用い、無塗油で20℃、50℃、120℃の試験片温度での動摩擦係数値を測定した。なお、このとき加えた荷重は500gで、振動回数は10回とした。そして、評価結果は

- ◎: 動摩擦係数が0.10未満、
- : 動摩擦係数が0.10以上0.15未満、
- △: 動摩擦係数が0.15以上0.20未満、
- ×: 動摩擦係数が0.20以上、

で表示した。

(B) 加工後外観

室温下において無塗油の試験片を下記試験条件で円筒絞りし、その時の加工後外観を観察した。

プレス条件

しわ抑え圧: 1t、ボンチ径: 40mm、

し、白錆発生時間を観察した。

そして、評価結果は

- ◎: 白錆発生時間1000hr以上、
- : 白錆発生時間500hr以上1000hr未満、
- △: 白錆発生時間200hr以上500hr未満、
- ×: 白錆発生時間200hr未満、

で表示した。

第3表に示される結果からも明らかなように、本発明に係る樹脂被覆複合鋼板は優れた高温潤滑性と平板耐食性を示し、かつ加工後外観及び加工後耐食性とも十分に満足できるものであることが分かる。

実施例 2

第1表のAで示される電気Znメッキ鋼板を準備し、この電気Znメッキ鋼板に $Cr^{3+}/Cr^{6+}=2/3$ となるように還元剤を添加した $CrO_3$ : 20g/lを含むクロマト処理液(pH:1.8)をCr付着量が80 $\mu$ g/m<sup>2</sup>以下となるように回転塗布し、最高到達温度: 100℃で20秒間オープン乾燥した。

次いで、ベース樹脂としてのアクリルエステル

ダイス径: 42mm、絞り比: 2.0、

そして、評価結果は

- ◎: カジリ無し、
- : カジリ僅かに有り、
- △: カジリやや多い、
- ×: カジリ多い、

で表示した。

(C) 加工後耐食性

前記円筒絞り試験と同一条件で無塗油の試験片を加工し、試験片の摺動部に温水が当たるように加工品を設置して塩水噴霧試験を行い、白錆発生時間を観察した。

そして、評価結果は

- ◎: 白錆発生時間500hr以上、
- : 白錆発生時間200hr以上500hr未満、
- △: 白錆発生時間100hr以上200hr未満、
- ×: 白錆発生時間100hr未満、

で表示した。

(D) 平板耐食性

試験片を平板で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に供

共重合体、固形潤滑剤としての平均粒径が1~110 $\mu$ mの範囲内での各種粒径のポリエチレンワックス(配合比: 0.10、全ワックス量に対する融点120℃以上のポリエチレンワックス量: 60重量%)、シリカ分としてのコロイダルシリカ(配合比: 0.20)を均一に分散させた樹脂液を、乾燥重量にて0.1~5.0g/m<sup>2</sup>の塗布量範囲となるようにバーコーターで塗布し、最高到達温度: 100℃で10秒間焼付・乾燥した。なお、このとき形成された樹脂層のT<sub>g</sub>は60℃であった。

このようにして得られた樹脂被覆複合鋼板について、高温における潤滑性、加工後外観、並びにスポット溶接性を調査し、その結果を第1図乃至第5図に整理して示した。

なお、高温における潤滑性は実施例1と同様のパウデン試験により、また加工後外観も実施例1と同様の円筒絞り試験によってそれぞれ調査した。そして、スポット溶接性については

電極チップ…6 $\phi$ WR型、

溶接電流…9kA、

特開平4-44840(10)

加圧力…200kgf.

通電時間…10999s.

の条件にて試験片のスポット溶接を行い、

○：溶接可能、

×：溶接不可能、

の評価基準で評価した。

さて、第1図は、パウデン試験によって確かめられたワックス平均粒子径と動摩係数との関係（樹脂膜厚は1.6g/m<sup>2</sup>に統一）を示したものであるが、この結果からも本発明に係る樹脂被覆複合銅板は優れた高温潤滑性を示すのに対して、固形潤滑剤（ワックス）の粒径が3μmを下回ると潤滑性が急激に低下することが分かる。

第2図は、円筒絞り試験によって確かめられたワックス平均粒子径と加工後外観との関係（樹脂膜厚は1.6g/m<sup>2</sup>に統一）を示したものであるが、この結果からも本発明に係る樹脂被覆複合銅板は加工後外観に優れるのに対して、固形潤滑剤（ワックス）の粒径が3～100μmの範囲から外れると加工後外観の悪化を招くことが分かる。

可能になることが分かる。

（効果の述括）

以上に説明した如く、この発明によれば、高温下でも良好な潤滑性を発現するためプレススピードを十分に速くすることができ、より簡便なプレス条件においても良好な連続プレス成形が潤滑油を使用することなく可能である耐食性に優れた樹脂被覆複合銅板が提供され、ユーザーでのプレス油塗油工程や脱脂工程の省略、それによるコスト低減、プレス油を使用しないための作業環境の向上、脱脂液を使用しないための環境衛生改善等の便益が享受できるようになるなど、産業上極めて有用な効果がたらされる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例で確認された固形潤滑剤粒径と潤滑性との関係を示すグラフである。

第2図は、実施例で確認された固形潤滑剤粒径と加工後外観との関係を示すグラフである。

第3図は、実施例で確認された樹脂被覆膜厚と

第3図は、パウデン試験によって確かめられた樹脂膜厚と動摩係数との関係（ワックス平均粒径は30μmに統一）を示したものであるが、この結果からも本発明に係る樹脂被覆複合銅板は優れた高温潤滑性を示すのに対して、樹脂膜厚が塗布量で0.2g/m<sup>2</sup>を下回ると潤滑性が急激に低下することが分かる。

第4図は、円筒絞り試験によって確かめられた樹脂膜厚と加工後外観との関係（ワックス平均粒径は30μmに統一）を示したものであるが、この結果からも本発明に係る樹脂被覆複合銅板は加工後外観に優れるのに対し、樹脂膜厚が塗布量で0.2～4.0g/m<sup>2</sup>の範囲から外れると加工後外観の悪化を招くことが分かる。

第5図は、スポット溶接試験によって確かめられた樹脂膜厚とスポット溶接性との関係（ワックス平均粒径は30μmに統一）を示したものであるが、この結果からも本発明に係る樹脂被覆複合銅板はスポット溶接が可能であるのに対して、樹脂膜厚が塗布量で4.0g/m<sup>2</sup>を上回るとスポット溶接が不

潤滑性との関係を示すグラフである。

第4図は、実施例で確認された樹脂被覆膜厚と加工後外観との関係を示すグラフである。

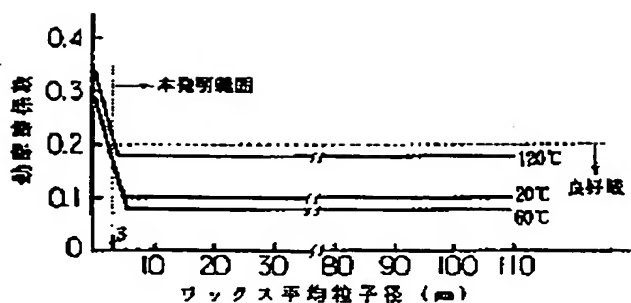
第5図は、実施例で確認された樹脂被覆膜厚とスポット溶接性との関係を示すグラフである。

出願人 住友金属工業株式会社

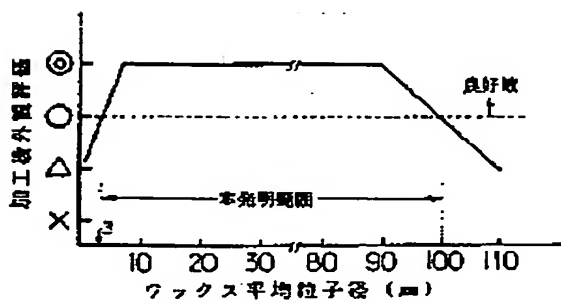
代理人 弁理士 今井 毅

特開平4-44840(11)

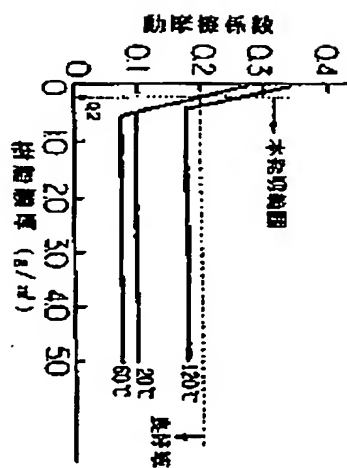
第 1 図



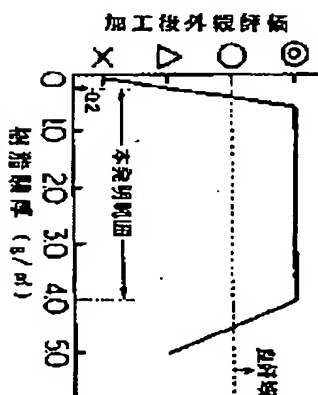
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

